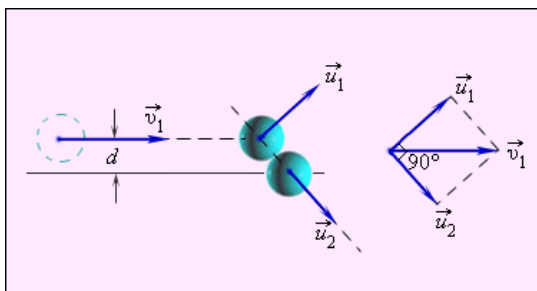
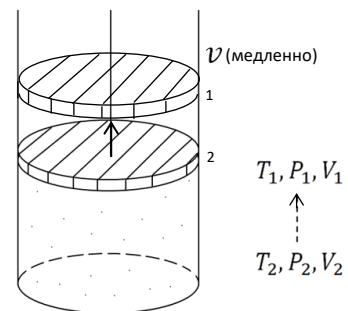


## §25. Энтропия

«Энтропос» по-древнегречески «в обращении; в превращении».

В §23, где обсуждались термины, описывающие тепловые процессы, было сказано, что термодинамические процессы могут быть обратимыми, а могут – необратимыми. Строго говоря, все процессы в макросистемах необратимы, и даже те, которые мы в §23 называли обратимыми. Как бы медленно не поднимали мы поршень в цилиндре, под ним будет образовываться область незанятая молекулами. Другое дело, что толщина этой области стремится к 0 при уменьшении скорости подъема поршня. Обратимые процессы – это идеализация, удобная для решения многих важных вопросов и являющаяся хорошим приближением для практических расчетов.



Эта необратимость выглядит странно, если учесть, что законы механики обратимы во времени. Если частицы на картинке полетят в обратном направлении  $-\vec{u}_1$  и  $-\vec{u}_2$ , они снова столкнутся, вторая частица остановится, а первая полети в направлении  $-\vec{v}_1$ . И тем не менее, никто не видел, чтобы сдувшийся воздушный шарик самопроизвольно надулся за счёт воздуха из комнаты и снова завис под потолком.

Решение этой сложной проблемы пришло с открытием новой термодинамической величины – энтропии – и раскрытием её физического смысла.

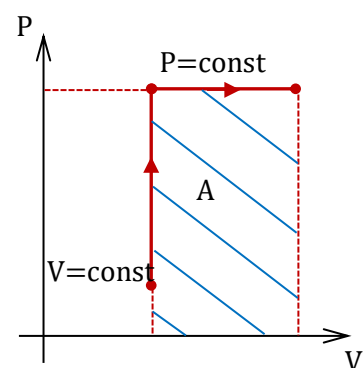
Представим ещё несколько «проблем», приведших к открытию энтропии.

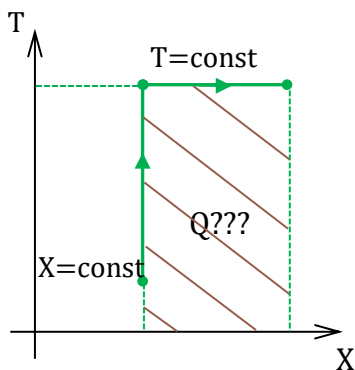
Есть две функции процесса  $Q$  – количество теплоты и  $A$  – работа и только одна функция состояния  $U$  – внутренняя энергия. При этом функция процесса – работа легко выражается через макропараметры системы  $(P, V)$ :  $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ . Другую функцию процесса – количество

теплоты тоже хотелось бы выразить через какой-нибудь макропараметр, у нас для этого свободен макропараметр

$T$ :  $Q = \int_1^2 T dX$  или  $Q = \int_1^2 X dT$ .

Для графического представления процессов и работы, совершаемой в них, мы используем диаграмму  $(P, V)$ . На ней легко изобразить изохорический и изобарический процессы в виде вертикальной и горизонтальной прямых, а изотермический





и адиабатический процессы выглядят непонятными гиперболами. Работа – просто площадь под графиком процесса. Не хватает ещё одного макропараметра в пару к температуре, чтобы также легко изображать изотермический процесс.

Что бы выбрать между  $TdX$  и  $XdT$ , рассмотрим следующий пример, как ведут себя макропараметры в случае объединения двух одинаковых

$$\boxed{P, V, T} + \boxed{P, V, T} = \boxed{P, 2V, T}$$

систем: давление и температура не изменятся, а объём – аддитивная величина – увеличится вдвое. При вычислении работы  $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$  неаддитивная величина (давление) интегрируется по аддитивной (объёму), поскольку  $T$  не аддитивна, интегрирование должно идти по  $X \Rightarrow Q = \int_1^2 TdX$ .

Решение этих проблем предложил Рудольф Клаузиус 1862 г, впервые введя понятие *энтропии* –  $S$ . При равновесной теплопередаче при температуре  $T$  малое количество тепла равно

$$\boxed{\delta Q = TdS,}$$

где  $dS$  – бесконечно малое изменение энтропии. Т.е. наша неизвестная функция состояния  $X$  – это энтропия  $S$ . Из приведённого определения следует, что

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T},}$$

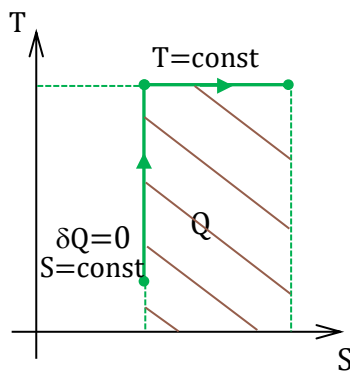
и энтропия измеряется в единицах теплоёмкости (см. §23)  $[S] = [C] = \frac{Дж}{К}$ . Ещё одно название энтропии – *приведённое тепло*.

$\delta Q$  – малое количество теплоты, полученное системой, после деления на температуру  $T$ , оказывается *приращением* энтропии. В отличие от теплоты, энтропия такая же *функция состояния* как температура, давление и внутренняя энергия. Изменение энтропии при переходе из одного равновесного состояния в другое может быть найдено по формуле:

$$\boxed{S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},}$$

при этом не играет роли, какой именно процесс перевёл систему из состояния 1 в состояние 2. Важно, чтобы этот процесс был равновесным.

Диаграмма в координатах  $(T, S)$ : горизонтальная прямая – изотермический процесс, вертикальная прямая – изоэнтропийный процесс  $S = const$ , который к тому же является адиабатическим, т.к., если  $S = const$ , то  $dS = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$ . Количество теплоты – площадь под графиком процесса:



$$Q = \int_1^2 T dS.$$

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$TdS = dU + \delta A$  – первое начало термодинамики, записанное через энтропию.

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{\delta A}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

Свойства энтропии:

- ✓ энтропия системы является суммой энтропий всех её частей, энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_i S_i.$$

- ✓ определение энтропии, введённое Р. Клаузиусом, позволяет вычислять только изменение энтропии в равновесном процессе:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

Вычислим изменение энтропии простейшей макросистемы – идеального газа:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{\nu c_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

т.к.  $U_{иг} = \nu c_V T$  и  $dU = \nu c_V dT$ , а  $\delta A = PdV$ .

Из уравнения состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT \quad \text{и} \quad \frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}.$$

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Найдём конечное изменение энтропии при переходе идеального газа из первого состояния во второе интегрированием:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \left( \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right)$$

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \nu c_V \frac{dT}{T} = \nu c_V \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu c_V (\ln T_2 - \ln T_1) = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

изменение энтропии идеального газа.

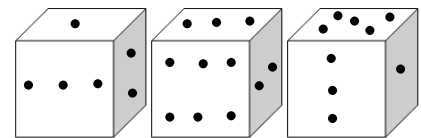
Понятие энтропии имеет двойное истолкование: макроскопическое и микроскопическое. Всё, что обсуждалось до настоящего момента – было *макроскопическим (термодинамическим) определением энтропии*.

Теперь рассмотрим *микроскопический смысл энтропии*.

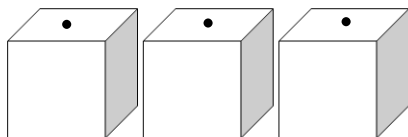
Людвигом Больцманом было установлено, что для любых состояний, равновесных и неравновесных,

$$S = k \ln \Omega,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $\Omega$  – статистический вес макросостояния системы. *Статистический вес* (сокращённо статвес)  $\Omega$  – число микроскопических состояний частиц системы, т.е. число наборов  $(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{v}_1 \dots \vec{v}_N)$ , каждый из которых в макроскопическом масштабе воспринимается как наблюдаемое макроскопическое состояние системы.



Попробуем понять, что такое энтропия на примере с предметом, который так любит теория вероятности, – игральной костью. Предположим, наша макросистема – это три кубика – игральные кости, и в качестве макросостояния мы выбираем

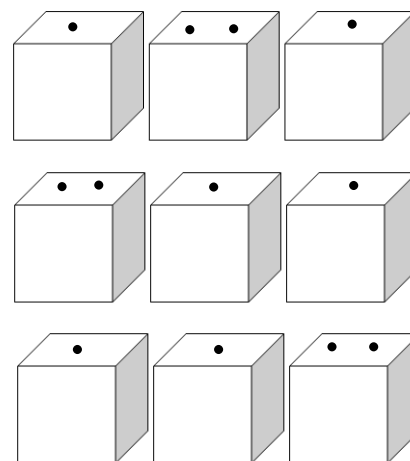


сумму выпавших на них очков. Допустим, мы хотим найти нашу систему в макросостоянии  $\Sigma = 3$ . Такое может произойти только одним способом: на верхних гранях всех кубиков выпадает «единица». Такой набор, реализующий

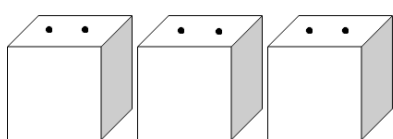
наше макросостояние, *единственен*. Есть только одно микросостояние, всё однозначно, и никакой неопределённости в нашей системе нет. Одно микросостояние – все «единицы», дает данное макросостояние со статвесом  $\Omega = 1$ . Система полностью определена, энтропия равна нулю:  $S = k \ln 1 = 0$ .

Микросостояние у нас – это задание состояния всех элементов (трёх кубиков).

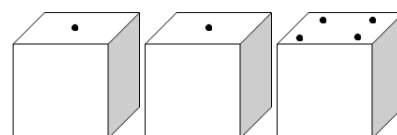
Пусть теперь мы хотим найти нашу систему в макросостоянии  $\Sigma = 4$ . Такое может произойти если на верхней грани одного из кубиков выпадает «двойка», на двух других – «единичка». Три микросостояния реализуют наше макросостояние:  $\Omega = 3$ .  $S = k \ln 3$  – энтропия такого состояния больше. В макросистеме появилась неопределённость: на каком из кубиков выпала «двойка»?



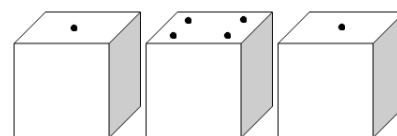
Пропустив сумму, равную 5, хотим найти нашу макросистему в макросостоянии  $\Sigma = 6$ . Такая сумма может получиться в трёх случаях.



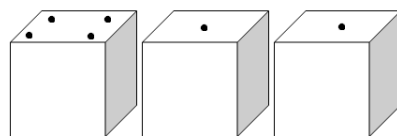
I случай: на верхних гранях всех кубиков выпадает «двойка» – одно возможное микросостояние.



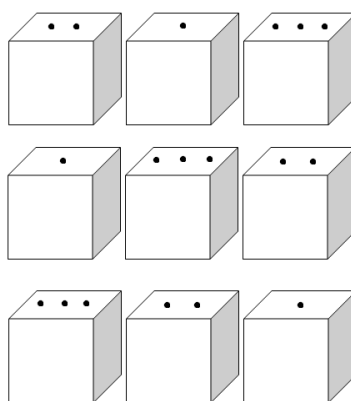
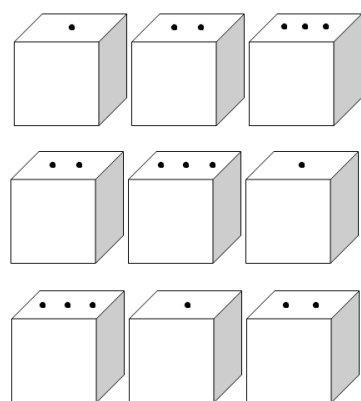
II случай: на верхней грани одного из кубиков выпадает «четвёрка», на двух других – «единичка». Три микросостояния реализуют наше макросостояние.



III случай: еще шесть микросостояний реализуют наше макросостояние  $\Sigma = 6$ .



Итого, макросостояние  $\Sigma = 6$  реализуется 10 – ю различными способами (микросостояниями), т.е. для него

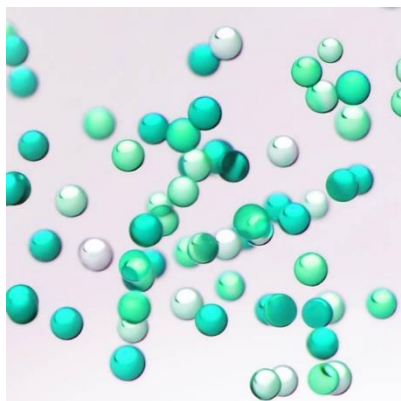


статвес  $\Omega = 10$ .  $S = k \ln 10$ .

Мы видим, что чем больше значение суммы, тем больше разных способов ее получить (вспомним распределение молекул по модулю скорости!) и следовательно, больше

неопределенность состояния системы: угадать, какие именно числа выпали на кубиках становится все труднее. С увеличением значения суммы на кубиках число способов ее получить (статистический вес макросостояния) сначала увеличивается, достигает максимального значения 27 для суммы 10 и 11, а затем начинает уменьшаться. Очевидно, что сумму 18 можно получить, как и сумму 3, только одним способом.

Энтропия состояний с большим статистическим весом выше, поэтому энтропию можно рассматривать как меру неопределенности («хаотичности») макросистемы.



Если наша макросистема – система, состоящая из  $N$  частиц, то каждая её частица – это наш кубик, и значения  $(\vec{r}_i; \vec{v}_i)$  – это «единичка» или «тройка», которая на нём выпала. Макросостояние системы с заданным значением, например, внутренней энергии  $U$  (т.е. у наших кубиков –  $\Sigma$ ) может быть получено огромным количеством микросостояний (см. §16):

$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$   
 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$ . Следовательно, статвес такого состояния  $\Omega$

огромен, и энтропия системы очень большая. Чем больше частиц в системе, тем больше значение её энтропии. Можно сказать, что величина энтропии показывает, насколько сложная система перед нами.

Ещё раз вернёмся к случаю, когда  $\Omega \rightarrow 1 \Rightarrow S = k \ln \Omega \rightarrow 0$ . С классической точки зрения такое *единственное* состояние (в примере с кубиками случай  $\Sigma = 3$  или  $\Sigma = 18$ ) достигается только при условии прекращения движения всех частиц системы ( $\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N = 0$ ). При этом они должны занять строго определённые положения в пространстве, образуя таким образом кристаллическую структуру. Отсутствие движения частиц системы означает, что её макроскопический параметр температура  $T = 0$ . Таким образом, *при температуре абсолютного нуля энтропия любой системы, достигшей равновесного состояния, обращается в нуль*. В этом заключается содержание *теоремы Нернста*, которую ещё иногда называют третьим началом термодинамики:  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

Наш пример с кубиками позволяет прийти еще к одному очень важному выводу. Допустим, мы бросаем кубики много раз. Какие суммы мы будем получать в результате чаще? Очевидно, что те, которые могут быть получены большим числом способов: 10 или 11 мы будем получать в 27 раз чаще, чем 3 или 18, и примерно в половине случаев сумма будет лежать в диапазоне от 9 до 12. Таким образом, на практике будут реализовываться только макросостояния с наибольшим статистическим весом, и, следовательно, с максимальной энтропией. И чем больше частиц в системе, тем менее вероятны отклонения от этого правила.

Внешние условия определяют микросостояния, доступные системе, и их число. В пределах доступных микросостояний система достигает равновесного макросостояния, а энтропия - соответствующего этому состоянию максимального значения. Изменение внешних условий, таким образом, будет приводить к изменению энтропии. Значение энтропии следует за изменением внешних условий, достигая максимального значения совместимого с внешними условиями.

Энтропия является столь же полноправной величиной, характеризующей состояние физической системы, как и давление, объём, температура и внутренняя энергия. Однако, в

отличие от них, в повседневной жизни понятие энтропии не используется. С ним не связаны никакие интуитивные представления, всегда облегчающие понимание, о чём идёт речь. Нам и без точных определений понятны слова о высоком давлении, малом объёме или низкой температуре. Но сравнить энтропии воздушного шарика и окружающего его воздуха мы не сможем. С этим и связаны проблемы представления об этой функции состояния.

Кроме физики, термин энтропии широко употребляется в математике: теории информации и математической статистике. В этих областях знания энтропия определяется статистически (у нас сформулировано как микроскопическое определение) и называется статистической или информационной энтропией (ещё одно название *энтропия Шеннона*). Поскольку энтропия интерпретируется как мера неопределённости (неупорядоченности) некоторой системы, то можно говорить, что какой-либо опыт (испытание), проведенный с такой системой, возможно будет иметь разные исходы, и, следовательно, мы получим разное количество информации о ней. Тогда энтропия

$$S = \langle I \rangle,$$

где  $I$  — информация, полученная в одном опыте над системой. Т.е. по Шеннону энтропия — это среднее количество информации, получаемое от системы в процессе опытов.

Количество информации, которое можно получить о системе в опыте, напрямую зависит от того, насколько вероятно состояние, в котором находится система:  $I \sim \log w$ ,  $w$  — вероятность (см. §17) состояния системы. Например, мы изучаем сейсмоактивность в Санкт-Петербурге в течение многих лет. По опытам прошлых лет и этого года землетрясений в Санкт-Петербурге не было. Землетрясения в Санкт-Петербурге маловероятны, наш город расположен на геологической плите (части Восточно-Европейской платформы). Вероятность отсутствия землетрясений стремится к единице  $w \rightarrow 1$ , значит  $I \rightarrow 0$ , и энтропия сообщения о текущем уровне сейсмоактивности тоже стремится к нулю, поскольку его содержание легко угадать. Как и в случае с единственно возможным набором микросостояний для реализации какого-либо макросостояния нет никакого секрета в том, какие это микросостояния. Таким образом, и здесь энтропия выступает как мера неопределенности или разнообразия состояний системы.